



①⑨ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 101 20 927 A 1**

⑤① Int. Cl. 7:
A 61 K 7/40
A 61 K 7/48

②① Aktenzeichen: 101 20 927.4
②② Anmeldetag: 30. 4. 2001
④③ Offenlegungstag: 31. 10. 2002

DE 101 20 927 A 1

⑦① Anmelder:
Stockhausen GmbH & Co. KG, 47805 Krefeld, DE

⑦② Erfinder:
Veeger, Marcel, 47574 Goch, DE; Klotz, Andreas,
41516 Grevenbroich, DE; Bläser, Edeltraud, 47803
Krefeld, DE; Seidl, Silke, 47877 Willich, DE

⑤⑤ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
zu ziehende Druckschriften:

DE	196 49 101 A1
DE	196 12 084 A1
DE	195 09 301 A1
FR	27 68 337 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Verwendung von multiplen Emulsionen als Hautschutzprodukte
- ⑤⑦ Verwendung von multiplen W/OW-Emulsionen zur Herstellung von silikonfreien Hautschutzmitteln, insbesondere gegen wässrige Noxen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß W/OW-Emulsionen unter Verwendung einer Emulgatormischung aus Polyolpoly-12-hydroxystearaten in Kombination mit einem Alkyl- und/oder Alkylenglucosid und einem Fettalkohol und/oder Partialglyceriden eingesetzt werden sowie die entsprechenden Hautschutzprodukte.

DE 101 20 927 A 1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft die Verwendung von multiplen Emulsionen als Hautschutzprodukte zum Schutz gegen wässrige Noxen sowie die entsprechenden Produkte.

5 [0002] Hautschutzprodukte sind Schutzmittel gegen Schädigungen der Haut, die z. B. durch Witterungseinflüsse, Wasser und wässrige Lösungen, Chemikalien und vor allem industrielle Verschmutzungen, wie gefährliche oder stark verschmutzende Arbeitsstoffe, hervorgerufen werden können. Solche Hautschutzprodukte, die insbesondere das Einwirken von Arbeitsstoffen auf die Haut verhindern sollen, überziehen die Haut mit einem sogenannten Barrierefilm, der dann eine Schutzbarriere gegen reizende und schädigende Stoffe ist.

10 [0003] Übliche Barrieremittel sind vor allem Paraffin-Kohlenwasserstoffe wie mineralische Öle, Vaseline etc. aber auch mineralische und pflanzliche Wachse einschließlich Siliconöle und Siliconwachse. Im Handel werden Hautschutzpräparate in den unterschiedlichsten Zubereitungsformen dargeboten, wobei Hautsalben, Hautcremes, Hautlotionen, Hautöle und Hautgele die wichtigsten darstellen. Hautcremes und Hautlotionen basieren vor allem auf Emulsionen vom O/W- (Öl in Wasser) oder W/O-Typ (Wasser in Öl). Hauptbestandteile der Öl-Phase (auch Fett- oder Lipidphase) können dann Fettalkohole, Fettsäuren, Fettsäureester, Wachse, Vaseline, Paraffine aber auch sonstige Fette und Öle hauptsächlich natürlichen Ursprungs sein. Die wässrige Phase kann u. a. wasserlösliche Pflegewirkstoffe, die feuchtigkeitsregulierend bzw. feuchtigkeitsbewahrend sind, enthalten.

15 [0004] Welche der vorgenannten Emulsionstypen in einem Hautschutzprodukt Anwendung finden, richtet sich vornehmlich danach, welcher Schutzzweck mit dem Produkt verfolgt werden soll bzw. gegen welche Arbeitsstoffe das Produkt schützen soll.

20 [0005] Neben den für Hautschutzprodukte üblicherweise verwendeten Emulsionen vom O/W- oder W/O-Typ werden auch multiple Emulsionen zur Herstellung von kosmetischen und pharmazeutischen Produkten beschrieben.

[0006] Bei solchen multiplen Emulsionen handelt es sich um Emulsionen von Emulsionen, deren wichtigste Vertreter multiple Wasser/Öl/wasser (W/O/W)- sowie Öl/Wasser/Öl (O/W/O)- Emulsionen vielfach in der Patentliteratur beschrieben sind.

25 [0007] So werden in der DE 41 31 678 A1 multiple Emulsionen beschrieben, die in kosmetischen Hautpflegeprodukten aber auch in medizinischen topischen Zubereitungen Anwendung finden können.

[0008] Wasser und wässrige Lösungen mäßig hautirritierender Substanzen können bei wiederholtem Hautkontakt über einen längeren Zeitraum ein kumulativ toxisches Kontaktekzem (Abnutzungsdermatose) verursachen. Zum Schutz der 30 Haut vor solchen Belastungen werden üblicherweise wasserunlösliche Barrierepräparate angewendet, die einen Schutzfilm auf der Haut bilden. Nachteilig an solchen Präparaten ist jedoch, daß die natürliche Wasserdampf- und Feuchtigkeitsabgabe über die Haut beeinträchtigt wird. Aufgrund des damit verbundenen Wärme- und Feuchtigkeitsstaus wird die Akzeptanz für die Anwendung solcher Produkte durch Beschäftigte, die täglich vielfach mit wässrigen Hautschadstoffen in Berührung kommen, herabgesetzt.

35 [0009] Eine bessere Akzeptanz weisen hydrophile Formulierungen vom Typ O/W (Öl in Wasser) auf, die ihre Schutzwirkung über hohe Anteile enthaltener Siliconverbindungen erhalten.

[0010] Silicone, wie z. B. Siliconöle und Siliconwachse sind hervorragende Barrieremittel, die in Hautschutzmitteln eine besondere Stabilität aufweisen. So sind sie wärmebeständig und gegen die Einwirkung von ätzenden Chemikalien außerordentlich beständig. Darüber hinaus sind solche Siliconpräparate stark hydrophob und hautungefährlich, weil sie 40 physiologisch verträglich, d. h. nicht gesundheitsschädlich, sondern auch hautverträglich sind. Aufgrund der geringen Oberflächenspannung von Siliconölen lassen sie sich leicht auf der Haut verteilen. Vorteilhaft ist auch, daß bei Siliconschichten auf der Haut im Gegensatz zu Paraffinen, Vaseline etc. keine Gefahr von Wärmestauungen auf der Haut besteht.

[0011] So beschreibt auch die DE 41 31 678 A1 eine Hautschutzemulsion, die als Siliconverbindung Cyclomethicone 45 enthält, wobei die W/O/W-Emulsion durch den Einsatz von ethoxylierten Fettalkoholen als Emulgatoren zustande kommt.

[0012] Nachteilig an solchen silikonhaltigen Präparaten ist jedoch, daß diese Präparate auf Gegenständen z. B. auf Werkstoffen bzw. Werkstücken Rückstände hinterlassen können, wenn solche Werkstücke per Hand einem weiteren Arbeitsgang zugeführt werden. So können z. B. die Beschäftigten bei zu lackierenden Werkstücken solche silikonhaltigen 50 Hautschutzmittel nicht einsetzen, da diese sehr schwer entfernbaren Silikonrückstände bei der Weiterverarbeitung dieser Werkstücke wie z. B. Lackieren oder Vulkanisieren stark störend wirken. So können, insbesondere in der Automobil-, Lack- und gummi-verarbeitenden Industrie silikonhaltige Hautschutzprodukte trotz ihrer hervorragenden Schutzwirkung und Akzeptanz nicht zum Einsatz kommen.

[0013] Es besteht somit ein großes Bedürfnis nach silikonölfreien Hautschutzmitteln, die eine vergleichbar gute Wirksamkeit beim Schutz gegenüber Wasser und wässrigen, hautirritierenden Lösungen aufweisen.

[0014] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, solche silikonfreien Hautschutzmittel zu entwickeln, die darüber hinaus eine hohe kosmetische Akzeptanz, wie z. B. Hautpflegeprodukte haben.

[0015] Überraschenderweise wurde gefunden, daß solche Hautschutzmittel erhalten werden können, die unter Verwendung von W/O-W-Emulsionen hergestellt worden sind, die mittels einer Emulgatormischung aus Polyolpoly-12-hydroxystearaten in Kombination mit einem Alkyl- und/oder Alkylenglucosid und einem Fettalkohol und/oder Partialglycerals 60 Coemulgator gebildet werden.

[0016] Die Herstellung solcher multiplen Emulsionen bzw. W/O/W-Emulsionen, die unter dem Aspekt der Hautpflege entwickelt worden sind, werden in der DE 196 12 084 A1 beschrieben, auf die vollinhaltlich Bezug genommen und hiermit in die Beschreibung dieser Patentanmeldung mitaufgenommen wird.

[0017] Erfindungsgemäß wird für ein Hautschutzmittel die Emulgatormischung in Mengen von 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-% – bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Hautschutzmittels eingesetzt.

[0018] Hierbei enthält die Emulgatormischung mindestens ein Polyolpoly-12-hydroxystearat als Emulgatorkompo-

nente, vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 5 Gew.-% – bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Hautschutzmittels, wobei Polyglycerinpoly-12-hydroxystearate, die unter der Marke Dehymuls® PGPH von der Firma Henkel KGaA, Düsseldorf im Handel erhältlich sind, als Emulgatorkomponente besonders bevorzugt sind.

[0019] Vorteilhaft können der Emulgatormischung weitere Coemulgatoren zugefügt werden. Vorzugsweise kann der Emulgatormischung zusätzlich mindestens ein ethoxyliertes Dipolyhydroxystearat, insbesondere in einer Einsatzmenge von 0,1 bis 1,0 Gew.-% – wiederum bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Hautschutzmittels – zugemischt werden, wobei als Coemulgatoren PEG-30 Dipolyhydroxystearate besonders bevorzugt sind, die unter der Bezeichnung AR-LACEL P135 im Handel erhältlich sind. Weitere einsetzbare Coemulgatoren sind dem Fachmann bekannte hydrophile Emulgatoren, die ebenfalls in einer Einsatzmenge von 0,1 bis 1,0 Gew.-% – bezogen auf die Gesamtmenge des Mittels – der Emulgatormischung zugesetzt werden können. Als Beispiel sei hier PEG-40-Stearat genannt.

[0020] Die Entwicklung der multiplen W/O/W-Emulsion zeigte, daß bei einer sehr guten Wirksamkeit gegenüber wässrigen Noxen eine sehr gute kosmetische Akzeptanz (vergleichbar einer leichten Pflegecreme) vorliegen kann, wenn der Anteil der unpolaren Öle 20 Gew.-%, vorzugsweise 15 Gew.-% und besonders bevorzugt 10 Gew.-% nicht übersteigt.

[0021] Als unpolare Öle werden die üblicherweise in kosmetischen bzw. pharmazeutischen Zubereitungen einsetzbaren Öle verwendet, die die Haut mit einem Schutz- oder Barrierefilm überziehen, insbesondere die bereits oben genannten Paraffin-Kohlenwasserstoffe wie mineralische Öle, beispielsweise Vaseline etc. einschließlich mineralischer und pflanzlicher Wachse, soweit diese nicht wie z. B. die silikonhaltigen Präparate zu unerwünschten Rückständen auf Werkstoffen und Werkstücken führen.

[0022] Aufgrund der Polarität dieser Öle wird eine hervorragende Schutzwirkung gegenüber hydrophilen Hautschadstoffen erreicht. Ergänzend können diese unpolaren Öle noch Zusätze wie z. B. Isopropylpalmitat oder Isopropylmyristat aufweisen oder andere dem Fachmann bekannte die streichfähigkeits- oder die festigkeitserhöhende Additive aufweisen.

[0023] Darüber hinaus wurde gefunden, daß durch den Zusatz von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,5 bis 1,5 Gew.-% Bisabolol eine Verbesserung der Barriere, insbesondere auch bei bereits vorgeschädigter Haut erreicht werden kann, wodurch eine wirksame Unterstützung der Hautregeneration bewirkt wird. Vorteilhaft ist weiterhin die Zugabe von natürlichen pflanzlichen Gerbstoffen, vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Hautschutzmittels, wobei Hamamelis virginiana als Gerbstoff besonders bevorzugt ist.

[0024] Durch die erfindungsgemäße Kombination von Emulsionsgrundlage, unpolarer Öle und insbesondere Bisabolol konnten die positiven Effekte des Hautschutzes, der Hautregeneration und der kosmetischen Akzeptanz in einer Formulierung vereinigt werden. Dies war insofern überraschend, weil die unpolaren Öle, die normalerweise einen eher hinderlichen Effekt zur Hautregeneration und kosmetischen Akzeptanz mit sich bringen, jedoch für den Hautschutz ein wertvoller Bestandteil sind, in der multiplen W/O/W-Emulsion positive Effekte im Sinne des Hautschutzes, der Hautregeneration und der kosmetischen Akzeptanz bewirken.

[0025] Insbesondere zeigen die erfindungsgemäß unter Verwendung von multiplen Emulsionen hergestellten Hautschutzmittel einen hervorragenden Schutz vor wässrigen Noxen, so daß guter Hautschutz auch bei Feuchtarbeiten gemäß TRGS 531 gewährleistet ist. Somit können solche Hautschutzmittel vorteilhaft für Arbeitsplätze mit wässrigen Hautbelastungen, z. B. in der lebensmittelverarbeitenden, metallverarbeitende, gummiverarbeitende Industrie, Krankenhäusern, Land- und Forstwirtschaft aber auch bei entsprechenden Freizeit-, Hobby- und Haushaltsaktivitäten z. B. Garten- und Spülarbeiten Anwendung finden.

[0026] Darüber hinaus gibt es keine Beeinträchtigung von Arbeitsprozessen durch Rückstände von Silikonverbindungen z. B. auf Werkstoffen bzw. Werkstücken.

Beispiel einer bevorzugten Hautschutzformulierung

Mischung von C16/18-Alkylglykoside und Fettalkohol	3,00 Gew.-%
Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat	2,00 Gew.-%
PEG-30 Dipolyhydroxystearate	0,50 Gew.-%
Paraffinöl	6,00 Gew.-%
Vaseline weiß DAB	1,00 Gew.-%
Isopropylpalmitat	3,00 Gew.-%
C12/15-Alkylbenzoate	1,50 Gew.-%
Cetylstearylalkohol	1,00 Gew.-%
Stearinsäure	1,50 Gew.-%
Bisabolol	1,00 Gew.-%
1,2-Propandiol	1,60 Gew.-%
Konservierungsmittel	1,20 Gew.-%
pflanzlicher Gerbstoff	0,50 Gew.-%
Wasser	ad 100 Gew.-%

Patentansprüche

1. Verwendung von multiplen W/O/W-Emulsionen zur Herstellung von silikonfreien Hautschutzmitteln, insbesondere gegen wässrige Noxen, **dadurch gekennzeichnet**, daß die W/O/W-Emulsionen unter Verwendung einer Emulgatormischung aus Polyolpoly-12-hydroxystearaten in Kombination mit einem Alkyl- und/oder Alkylenglucosid und einem Fettalkohol und/oder Partialglyceriden gebildet wird.
2. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Emulgatormischung in Mengen von 1 bis

- 25 Gew.-% – bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Hautschutzmittels – einsetzt.
3. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Emulgatormischung in Mengen von 5 bis 15 Gew.-% – bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Hautschutzmittels – einsetzt.
4. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Emulgatormischung mindestens ein Polyolpoly-12-hydroxystearat als Emulgatorkomponente enthält.
5. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Emulgatormischung als Polyolpoly-12-hydroxystearate Polyglycerinpoly-12-hydroxystearate als Emulgatorkomponente enthält.
6. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Emulgatormischung zusätzlich mindestens ein ethoxyliertes Dipolyhydroxystearat enthält.
7. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als ethoxylierte Dipolyhydroxystearate PEG 30 Dipolyhydroxystearate eingesetzt werden.
8. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der unpolaren Öle 20 Gew.-%, vorzugsweise 15 Gew.-% und besonders bevorzugt 10 Gew.-% im Hautschutzmittel nicht übersteigt.
9. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß Bisabolol in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,5 bis 1,5 Gew.-% im Hautschutzmittel enthalten ist.
10. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß natürliche pflanzliche Gerbstoffe in einer Menge von 0,1 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,3 bis 1 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,4 bis 0,8 Gew.-% im Hautschutzmittel enthalten ist.
11. Silikonfreie Hautschutzmittel, insbesondere gegen wässrige Noxen, erhältlich aus W/O-W-Emulsionen, die unter Verwendung einer Emulgatormischung aus Polyolpoly-12-hydroxystearaten in Kombination mit einem Alkyl- und/oder Alkylenglucosid und einem Fettalkohol und/oder Partialglyceriden gebildet werden.
12. Hautschutzmittel nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Emulgatormischung in Mengen von 1 bis 25 Gew.-% – bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Hautschutzmittels – einsetzt.
13. Hautschutzmittel nach den Ansprüchen 11 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man die Emulgatormischung in Mengen von 5 bis 15 Gew.-% – bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Hautschutzmittels – einsetzt.
14. Hautschutzmittel nach den Ansprüchen 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Emulgatormischung mindestens ein Polyolpoly-12-hydroxystearat als Emulgatorkomponente enthält.
15. Hautschutzmittel nach den Ansprüchen 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Emulgatormischung als Polyolpoly-12-hydroxystearate Polyglycerinpoly-12-hydroxystearate als Emulgatorkomponente enthält.
16. Hautschutzmittel nach den Ansprüchen 11 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Emulgatormischung zusätzlich mindestens ein ethoxyliertes Dipolyhydroxystearat enthält.
17. Hautschutzmittel nach den Ansprüchen 11 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß als ethoxylierte Dipolyhydroxystearate PEG-30 Dipolyhydroxystearate eingesetzt werden.
18. Hautschutzmittel nach den Ansprüchen 11 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der unpolaren Öle 20 Gew.-%, vorzugsweise 15 Gew.-% und besonders bevorzugt 10 Gew.-% im Hautschutzmittel nicht übersteigt.
19. Hautschutzmittel nach den Ansprüchen 11 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß Bisabolol in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,5 bis 1,5 Gew.-% im Hautschutzmittel enthalten ist.
20. Hautschutzmittel nach den Ansprüchen 11 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß natürliche pflanzliche Gerbstoffe in einer Menge von 0,1 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,3 bis 1 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,4 bis 0,8 Gew.-% im Hautschutzmittel enthalten ist.